الكتاب الأول　　　　التطوّرات الرتيبة

الوحدة 04　　　　تطور جملة كيميائية نحو حـالة التوازن

حلـول تمـــارين الكتاب المدرسي　　　　
GUEZOURI Aek – Lycée Maraval - Oran

الجزء الأول

التمرين 01

التفاعل حمض – أسـاس هو التفاعل الذي يتم فيه انتقال البروتونات H^+ بين الحمض والأســاس .

$Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2\ OH^-{}_{(aq)} = Cu(OH)_{2\ (s)}$: تفاعل ترسيب .

$CH_3NH_{2(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3NH_3{}^+{}_{(aq)} + CH_3COO^-{}_{(aq)}$: تفاعل حمض – أساس لأنه حدث انتقال بروتون H^+ من حمض الإيثانويك إلى الميثان أمين .

$CH_3COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} = CH_3COO\text{-}CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$: تفاعل أسترة . (نتعرّف علية في وحدة لاحقة)

$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} = NH_4Cl_{(s)}$ (نحصل في هذا التفاعل على كلور الأمونيوم صلب وليس محلولا لأن HCl و NH_3 غازان) : تفاعل حمض – أساس لأنه حدث انتقال بروتون H^+ من غاز كلور الهيدروجين إلى غاز النشادر .

$C_6H_5COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$: تفاعل حمض أساس لأنه حدث انتقالل بروتون H^+ من حمض البنزين إلى المــاء .

التمرين 02

1 – بتطبيق العلاقة $pH = -Log\left[H_3O^+\right]$ أو العلاقة العكسية لها $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$ نملأ الجدول :

pH	**1,3**	3,4	**4,1**	6,8	**1,6**	9,6
$[H_3O^+]$ (mol/L)	$5,0 \times 10^{-2}$	$\mathbf{4,0 \times 10^{-4}}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$\mathbf{1,6 \times 10^{-7}}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$\mathbf{2,5 \times 10^{-10}}$

2 – عندما يتناقص $[H_3O^+]$ يزداد الـ pH ، وذلك حسب التناسب العكسي بينهما في العلاقة $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$.

نتحقق من ذلك مثلا في الخانتين الأولى والثانية في الجدول .

التمرين 03

1 – معادلة التفاعل : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$

2 - $pH = -Log\left[H_3O^+\right]$　(1)

بما أن حمض كلور الهيدروجين يتشرد كليا في الماء ، فإن $[H_3O^+] = [HCl]$

تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول : $\left[H_3O^+\right] = \dfrac{n\left(H_3O^+\right)}{V} = \dfrac{0,1}{1} = 0,1\,mol/L$

بالتعويض في العلاقة (1) : $pH = -Log\ 0,1 = 1$

ملاحظة : التركيز $\left[H_3O^+\right] = 0,1\ mol.L^{-1}$ يفوق حدود مجال تطبيق العلاقة $pH = -Log\left[H_3O^+\right]$. لكن تماشيا مع معطيات التمارين نعتبر الخطأ مهملا ونواصل حلول التمارين الأخرى على أساس أن المحاليل ممدة إذا كانت تراكيز الأفراد الكيميائية في المحلول لا تتعدى القيمة $10^{-2}\ mol.L^{-1}$ ، وهذا ما تفعله يوم الامتحان ، احسب pH بأية قيمة لتركيز H_3O^+ تعطى لك .

إليك هذا المثال :

محلول مائي لكلور الصوديوم ، حللنا فيه غاز كلور الهيدروجين ، بحيث كان التركيز المولي لكلور الصوديوم $0,1 mol/L$ ، أما التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم هو $10^{-2} mol/L$.

لو حسبنا قيمة pH بالعلاقة $pH = -Log\left[H_3O^+\right]$ ، نجد $pH = 2$ ، لكن القياس المباشر لـ pH أعطى القيمة $2,3$.

السبب هو وجود نوع كيميائي في المحلول تركيزه أكبر من $10^{-2} mol/L$ ، هو كلور الصوديوم .

3 - بما أن الحمض قوي فإن $n(HCl) = n\left(H_3O^+\right)$ ، ولدينا $n\left(H_3O^+\right) = \left[H_3O^+\right] \times V_s = 10^{-pH} \times V_s = 10^{-2} \times 1 = 10^{-2}\ mol$

وبالتالي كمية مادة غاز HCl المنحلة في $1\ L$ من الماء هي $10^{-2}\ mol$.

التمرين 4

1 – معادلة التفاعل : $HNO_{3(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$

2 – اعتبرنا حمض الآزوت قويا ، أي أن $C = [H_3O^+] = 0,1\ mol/L$

$pH = -Log\left[H_3O^+\right] = -Log\ 0,1 = 1$.

3 – الحمض قوي ، إذن $n\left(H_3O^+\right)$ لا يتغير عندما نمدد المحلول بالماء .

ليكن $[H_3O^+]_1$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم قبل التمديد و $[H_3O^+]_2$ هو التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بعد التمديد .

$\left[H_3O^+\right]_1 V_1 = \left[H_3O^+\right]_2 V_2$ ، حيث $V_1 = 10\ mL$ ، $V_2 = 90 + 10 = 100\ mL$

نستنتج : $\left[H_3O^+\right]_2 = \dfrac{\left[H_3O^+\right]_1}{10} = \dfrac{0,1}{10} = 10^{-2}\ mol/L$. وبتطبيق العلاقة $pH = -Log\left[H_3O^+\right]$ ، نجد $pH = 2$

التمرين 5

1 – لكي نبيّن إن كان التفاعل تاما أو غير تـام ، نقارن بين التركيز المولي للحمض C والتركيز المولي لشوارد H_3O^+ .

إذا كان $[H_3O^+] = C$ فإن الحمض قوي .

إذا كان $[H_3O^+] < C$ فإن الحمض ضعيف .

- محلول حمض الإيثانويك : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4}\ mol/L$

هذه القيمة أصغر من تركيز الحمض ، ومنه التفاعل غير تـام .

- محلول حمض كلور الهيدروجين : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}\ mol/L$

هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تـام .

- كلور الأمونيوم هو ملح صيغته NH_4Cl . يتحلل في الماء إلى شوارد الأمونيوم NH_4^+ وشوارد الكلور Cl^- .

يتحلل كلور الأمونيوم تماما في الماء ، أي $\left[NH_4Cl\right] = \left[NH_4^+\right] = \left[Cl^-\right] = C = 10^{-3} mol.L^{-1}$

القوة التي نتكلم عنها هنا هي قوة تفاعل شاردة الأمونيوم NH_4^+ مع المـاء ، وليس قوة تفكك الملح في الماء.

لو لم تتفاعل هاتان الشاردتان مع الماء لوجدنا pH المحلول مساويا للقيمة 7 . سبب نزول الـ pH إلى القيمة 6,2 هو تفاعل الحمض الضعيف NH_4^+ مع المـاء : $NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} = NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

$[H_3O^+] = 10^{-6,2} = 6,3 \times 10^{-7}\ mol/L$. وبمقارنة $[H_3O^+]$ مع NH_4Cl نحكم على أن التفاعل غير تـام .

- محلول حمض الآزوت : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}\ mol/L$. هذه القيمة تساوي تركيز الحمض ، ومنه التفاعل تـام .

2 – التفاعل تـام معناه الحمض قوي ، وبالتالي : حمض الإيثانويك ضعيف ، شاردة الأمونيوم حمض ضعيف ، حمض الآزوت قوي .

التمرين 06

1 - $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

الثنائيتان هما : HCl / Cl^- ، H_3O^+ / H_2O

ملاحظة : الثنائية HCl / Cl^- لا وجود لها في الماء . الثنائيتان الموجودتان في محلول مائي لحمض قوي أو أساس قوي هما فقط H_3O^+ / H_2O و H_2O / OH^- .

2 - $pH = -\text{Log } C = -\text{Log } 10^{-3} = 3$

3 - أ) $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) = (Na^+, Cl^-) + 2\,H_2O$

أو اختصـارا : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = 2\,H_2O_{(l)}$ (1)

ب) $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ (2)

نحسب كمية مادة OH^- التي أضفناها : $n(OH^-) = C_b V_b = 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 0{,}5 \times 10^{-4}$ mol

نحسب كميّة مادة H_3O^+ الموجودة في محلول حمض كلور الهيدروجين :

$n(H_3O^+) = C_a V_a = 10^{-3} \times 0{,}1 = 10^{-4}$ mol

حسب التفاعل (1) ، فإن مولا واحدا من H_3O^+ يتفاعل مع مول واحد من OH^- . إذن كميّة مادة شوارد H_3O^+ الباقية بعد التفاعل هي :

$n'(H_3O^+) = 10^{-4} - 0{,}5 \times 10^{-4} = 0{,}5 \times 10^{-4}$ mol

$$[H_3O^+] = \frac{n'(H_3O^+)}{V_a + V_b} = \frac{0{,}5 \times 10^{-4}}{0{,}15} = 3{,}3 \times 10^{-4}\, mol/L$$

بالتعويض في العلاقة (2) : $pH = -\text{Log } 3{,}3 \times 10^{-4} = 3{,}5$

التمرين 07

1 – معـادلة التفاعل : $C_6H_5\text{–}COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5\text{–}COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2 – حتى نتأكد أن التفاعل غير تـام نحسب التركيز المولي لشوارد الأكسونيوم $[H_3O^+]$ ونقارنه مع التركيز C .

لدينا $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}95} = 1{,}12 \times 10^{-3}\, mol/L$ ، ولدينا $C = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol /L .

بما أن التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم أقل من التركيز المولي C ، فإن تفاعل حمض البنزين مع الماء غير تـام .

3 – المقارنة بين pH و $-\text{Log } C$:

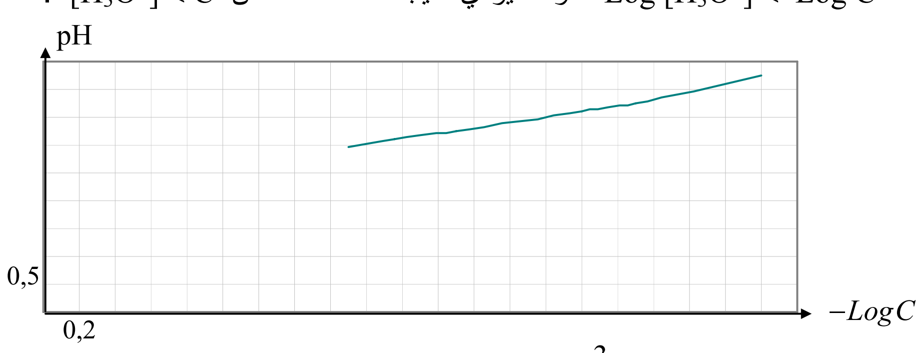
pH	2,95	3,10	3,25	3,60	3,75	4,25	4,50	5,10
–Log C	1,70	1,96	2,30	3,00	3,30	4,00	4,30	5,00

من الأفضل أن يكون السؤال : فسّر ما تستنتجه من مقارنتك . (ليس : علل)

نلاحظ أن في كل محلول يكون $pH > -\text{Log } C$ ، ونعلم أن $pH = -\text{Log}[H_3O^+]$ ، وبالتالي :

$-\text{Log}[H_3O^+] > -\text{Log } C$ ، ومنه $\text{Log}[H_3O^+] < \text{Log } C$ ، وهذا يؤدي لنتيجة ضعف الحمض $[H_3O^+] < C$.

4 – البيـان $pH = -\text{Log } C$



التمرين 08

1 - $CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2ClCOO^- + H_3O^+$

2 – جدول التقدّم :

$CH_2ClCOOH$ +	H_2O =	CH_2ClCOO^- +	H_3O^+
CV	بكثرة	0	0
$CV - x$	بكثرة	x	x
$CV - x_f$	بكثرة	x_f	x_f
$CV - x_m$	بكثرة	x_m	x_m

من أجل تعيين التقدّم الأعظمي نضع $CV - x_m = 0$ ، ومنه $x_m = 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} mol / L$

3 – تصحيح : $pH = 2,4$ (ليس $pH = 2,37$)

التقدّم النهائي هو كميّة مادة H_3O^+ في نهـاية التفاعل ، أي :

$$x_f = n\left(H_3O^+\right) = \left[H_3O^+\right] \times V = 10^{-2,4} \times 20 \times 10^{-3} = 7,9 \times 10^{-5} mol$$

نسبة التقدّم النهائي : $\tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{7,9 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-4}} = 0,40$ ، ومنه التحوّل الكيميائي غير تـام .

التمرين 09

1 – في 100 g من المحلول (S_0) يوجد 28 g من الحمض النقي .

$n(HI) = \frac{m}{M} = \frac{28}{128} = 0,22 mol$ (128 g/mol هي الكتلة المولية ليود الهيدروجين HI)

100 g من (S_0) تكافئ حجما V ، حيث $\rho = \frac{m'}{V}$ (1)

ولدينا $d = \frac{\rho}{\rho_e}$ ، $\rho_e = 1\ g/cm^3$ ، وهي الكتلة الحجمية للمـاء ، ومنه $\rho = d \times \rho_e = 1,26 \times 1 = 1,26\ g/cm^3$

بالتعويض في (1) : $V = \frac{m'}{\rho} = \frac{100}{1,26} = 79,4\ cm^3 = 7,94 \times 10^{-2} L$

التركيز المولي لـ S_0 هو [HI] ، حيث : $[HI] = \frac{n(HI)}{V} = \frac{0,22}{7,94 \times 10^{-2}} = 2,77 mol / L$

2 – عند التمديد لا تتغيّر كمية مادة HI ، أي : $n_0(HI) = n(HI)$ ، حيث : $n_0(HI) = C_0V_0$ و $n(HI) = CV$.

$C_0V_0 = CV$ ، ومنه : $V_0 = \frac{CV}{C_0} = \frac{0,05 \times 0,5}{2,77} \approx 9 \times 10^{-3} L = 9 mL$

الطريقة هي : نأخذ حجما V = 9 mL من المحلول S_0 ونضيف له المـاء المقطر إلى أن يصبح حجم المحلول 500 mL ، أي نضيف $491 mL$ من المـاء المقطر ونرجّ فنحصل على المحلول S_1 .

3 - أ) تركيز المحلول S_2 : لدينا $n_1(HI) = n_2(HI)$ ، أي : $C_1V_1 = C_2V_2$ ، ومنه :

$$C_2 = \frac{0,05 \times 5}{200} = 1,25 \times 10^{-3} mol / L$$

ب) **تعديل** : pH المحلول S_2 يساوي 2,9 . احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين الحمض والمـاء . هل يمكن اعتبار التفاعل تـامّا ؟

الجواب : لدينا نسبة التقدم النهائي $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\left[H_3O^+\right] \times V_2}{C_2V_2} = \frac{\left[H_3O^+\right]}{C_2}$ (2)

نكتب معادلة التفاعل وننشئ جدول التقدّم لكي نبيّن أن $x_f = n(H_3O^+)$ ، ولدينا $x_{max} = C_2V_2$

	HI	$+$	H_2O	$=$	H_3O	$+$	I^-
$t=0$	C_2V_2		زيادة		0		0
نهاية التفاعل	$C_2V_2 - x_f$		زيادة		x_f		x_f

بالتعويض في العلاقة (2) ، $\tau = \frac{10^{-pH}}{C_2} = \frac{10^{-2,9}}{1,25\times10^{-3}} = 1$ ، وبالتالي التفاعل تــام .

للمزيد : ذرات الهالوجينات (العمود السابع في التصنيف الدوري المختصر) تكوّن مع ذرات الهيدروجين حموضا صيغتها من الشكل HA (HF ، HCl ، HBr ، HI) . إن هذه الحموض ليست كلها قوية ، بل تتناقص قوّتها من HF إلى HI ، أي أن كلما كان حجم ذرة الهالوجين كبيرا كلما كان الحمض أقوى . أقوى هذه الحموض هو الذي نتحدّث عنه في التمرين 9 ، أي أن من المستحيل تفاعل شاردة اليود I^- مع المـاء ، فهي أساس ضعيف جدا.

التمرين 10

1 – $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2 – النسبة النهائية للتقدم هي $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ (1)

(يجب إعطاء قيمتي الناقليتين الموليتين الشارديتين للشاردتين H_3O^+ و CH_3COO^- في نص التمرين)

$$\lambda_1 = \lambda_{H_3O^+} = 35\times10^{-3}\,S\ m^2\ mol^{-1} \quad ، \quad \lambda_2 = \lambda_{CH_3COO^-} = 4,1\times10^{-3}\,S\ m^2\ mol^{-1}$$

لدينا $\sigma_1 = \lambda_1[H_3O^+] + \lambda_2[CH_3COO^-] + \lambda_{OH^-}[OH^-]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ في المحلول يكون لدينا :

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ ، وبالتالي نكتب : $\sigma_1 = [H_3O^+](\lambda_1 + \lambda_2)$ (2)

$CH_3COOH_{(aq)}$	$+$	$H_2O_{(l)}$	$=$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$+$	$H_3O^+_{(aq)}$
CV		زيادة		0		0
$CV - x_f$		زيـادة		x_f		x_f

من جدول التقدم نستنتج أن $x_f = n(H_3O^+)$ و $x_{max} = CV$. نحسب من العلاقة (2) التركيز المولي $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_1}{\lambda_1+\lambda_2} = \frac{4,9\times10^{-3}}{39,1\times10^{-3}} = 0,125\ mol/m^3 = 1,25\times10^{-4}mol/L$$

من العلاقة (1) $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(H_3O^+)}{CV} = \frac{[H_3O^+]\times V}{CV} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{1,25\times10^{-4}}{10^{-3}} = 0,125$

3 - أ) المطلوب هو $[CH_3COOH]$ وليس $[CH_3COO^-]$. (لا يمكن معرفة $[CH_3COO^-]$ إلا بمعرفة pH أو σ)

التمديد يؤدي إلى : $C_2V_2 = C_1V_1$ ، حيث C_1V_1 هو كمية مادة الحمض قبل التمديد ، C_2V_2 هو كمية المادة بعد التمديد .

مع العلم أن $C_2 = [CH_3COOH]_0$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{10^{-3}\times10}{100} = 10^{-4}mol/L$$

ب) $\sigma_2 = \lambda_1[H_3O^+] + \lambda_2[CH_3COO^-] = [CH_3COO^-](\lambda_1+\lambda_2)$ ، لأن $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$

تصحيح : القيمة الصحيحة لـ σ_2 هي $1,55\ mS.\ m^{-1}$ (ليس $1,2\ mS.m^{-1}$ ، لأن هذه القيمة لا توافق التركيز المولي بعد التمديد)

ومنه : $\left[CH_3COO^-\right]=\frac{\sigma_2}{\lambda_1+\lambda_2}=\frac{1,55\times10^{-3}}{39,1\times10^{-3}}=0,038\ mol/m^3=3,8\times10^{-5}mol/L$

جـ) النسبة النهائية للتقدم : $\tau_2=\frac{\left[H_3O^+\right]}{C_2}=\frac{3,8\times10^{-5}}{10^{-4}}=0,38$

4 - كلما مددنا حمضا ضعيفا ازدادت نسبة التقدم النهائي ، أي $\tau_2 > \tau_1$

التمرين 11

1 - $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

2 - $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$AgCl_{(s)}$	$Ag^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
n_0	0	0
n_0-x_f	x_f	x_f

3 - $\sigma=\lambda_{Ag^+}\left[Ag^+\right]+\lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$ ، تركيزا شاردتي الهيدرونيوم والهيدروكسيد مهملان في هذا المحلول الملحي .

$\sigma=\left[Ag^+\right]\left(\lambda_{Ag^+}+\lambda_{Cl^-}\right)$ ، لأن $[Ag^+]=[Cl^-]$ ، ومنه :

$$\left[Ag^+\right]=\frac{\sigma}{\left(\lambda_{Ag^+}+\lambda_{Cl-}\right)}=\frac{0,19\times10^{-3}}{(6,2+7,6)\times10^{-3}}=0,013\ mol/m^3=1,3\times10^{-5}mol/L$$

$$\left[Ag^+\right]=\left[Cl^-\right]=1,3\times10^{-5}mol/L$$

نحسب ثابت التوازن لهذا التشرّد : $K=\left[Ag^+\right]\times\left[Cl^-\right]=\left(1,3\times10^{-5}\right)^2=1,7\times10^{-10}$. القيمة الصغيرة لـ K تبين التشرّد الجزئي لكلور الفضة .

التمرين 12

1 – $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

2 – لكي نبيّن أن غـاز النشادر لا يتفاعل كليا مع المـاء نقارن تركيز شوارد الهيدروكسيد OH^- مع تركيز الأساس C_1 .

لدينا $\left[OH^-\right]=\frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]}=\frac{10^{-14}}{10^{-11,1}}=1,26\times10^{-3}mol/L$ ، ومنه $[OH^-] < C_1$ ، وبالتالي التفاعل غير تـام .

يمكن أن نبيّن أن التفاعل غير تام بحساب قيمة نسبة التقدم النهائية τ_1

من أجل هذا ننشئ جدول التقدم :

$NH_{3(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$NH_4^+{}_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$
C_1V_1	زيادة	0	0
$C_1V_1-x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$\tau_1=\frac{x_f}{x_{max}}=\frac{n\left(OH^-\right)}{x_{max}}=\frac{\left[OH^-\right]\times V_1}{C_1V_1}=\frac{\left[OH^-\right]}{C_1}=\frac{1,26\times10^{-3}}{0,1}=1,26\times10^{-2}$$

$\tau_1<1$ ، إذن التفـاعل غير تـام

3 – عدد مولات NH_3 لا يتغير بعد التمديد ، أي أن $C_1V_1=C_2V_2$ ، حيث أن V_1 هو الحجم الذي نأخذه من المحلول الأول .

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{2,5\times10^{-2}\times100}{0,1} = 25\ mL$$

الطريقة هي : نأخذ حجما $V_1 = 25\ mL$ ونضعه في مخبـار حجمه $100\ mL$ ، ثم نكمل الحجم بالماء المقطر (أي نضيف $75\ mL$ من الماء) ، فنحصل بذلك على محلول S_2 حجمه $100\ mL$ وتركيزه المولي $C_2 = 2,5 \times 10^{-2}\ mol/L$.

4 –

$NH_{3(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$NH_4^+{}_{(aq)}$ +	$OH^-{}_{(aq)}$
C_2V_2	زيادة	0	0
$C_2V_2 - x_f$	زيادة	x_f	x_f

النسبة النهائية لتقدّم التفاعل هي $\tau_2 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(OH^-)}{C_2V} = \frac{[OH^-]\times V}{C_2V} = \frac{[OH^-]}{C_2}$

لدينا $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,8}} = 6,31\times10^{-4}\ mol/L$ ، وبالتالي $\tau_2 = \frac{6,31\times10^{-4}}{2,5\times10^{-2}} = 2,52\times10^{-2}$

وجدنا $\tau_1 < \tau_2$ ، ومنه نستخلص أنه كلما كان الأساس الضعيف ممدا يتشرد أكثر .

التمرين 13

1 – معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$

2 – أ) جدول التقدم :

$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$CH_3COO^-{}_{(aq)}$ +	$H_3O^+{}_{(aq)}$
CV	زيـادة	0	0
$CV - x$	زيادة	x	x
$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f
$CV - x_m$	زيادة	x_m	x_m

لدينا $\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-}[CH_3COO^-] + \lambda_{OH^-}[OH^-]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ في المحلول يكون لدينا :

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ ، وبالتالي نكتب : $\sigma = [H_3O^+](\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$

المحلول S_1 :

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_1}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{4,7\times10^{-2}}{39,1\times10^{-3}} = 1,2\ mol/m^3$$

نسبة التقدم النهائي : $\tau_1 = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{1,2\times10^{-3}}{0,1} = 1,2\times10^{-2}$

المحلول S_2 :

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma_2}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{1,55\times10^{-2}}{39,1\times10^{-3}} = 0,39\ mol/m^3$$

نسبة التقدم النهائي : $\tau_2 = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{0,39\times10^{-3}}{0,01} = 3,9\times10^{-2}$

المحلول S_3 :

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{\sigma_3}{\lambda_{H_3O^+}+\lambda_{CH_3COO^-}}=\frac{4,6\times10^{-3}}{39,1\times10^{-3}}=0,12\ mol/m^3$$

نسبة التقدم النهائي : $\tau_3=\frac{\left[H_3O^+\right]}{C_1}=\frac{0,12\times10^{-3}}{0,001}=0,12$

ب) كلما انخفض التركيز المولي للحمض تزداد نسبة التقدّم النهائي ، لأن التمديد يساعد على التشرد (الحمض الضعيف يتفاعل مع الماء) .

التمرين 14

1 - معادلتا التفاعلين :

(1) $CH_2ClCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_2ClCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

(2) $CHCl_2COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CHCl_2COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

تصحيح : $\sigma_1 = 0,121\ S\ m^{-1}$ (ليس $\sigma_1 = 0,167\ mS\ m^{-1}$) .

2 – بالنسبة للحمض $CH_2ClCOOH$:

$\sigma_1=\lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right]+\lambda_{CH_2ClCOO^-}\left[CH_2ClCOO^-\right]+\lambda_{OH^-}\left[OH^-\right]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ يكون لدينا :

$[CH_2ClCOO^-] = [H_3O^+]$ ، وبالتـالي : $\sigma_1=\left[H_3O^+\right]\left(\lambda_{H_3O^+}+\lambda_{CH_2ClCOO^-}\right)$

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{\sigma_1}{\lambda_{H_3O^+}+\lambda_{CH_2ClCOO^-}}=\frac{0,121}{39,22\times10^{-3}}=3,1\ mol/m^3=3,1\times10^{-3}mol/L$$

بالنسبة للحمض $CHCl_2COOH$:

$\sigma_2=\lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right]+\lambda_{CHCl_2COO^-}\left[CHCl_2COO^-\right]+\lambda_{OH^-}\left[OH^-\right]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ يكون لدينا :

$[CHCl_2COO^-] = [H_3O^+]$ ، وبالتـالي : $\sigma_2=\left[H_3O^+\right]\left(\lambda_{H_3O^+}+\lambda_{CHCl_2COO^-}\right)$

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{\sigma_2}{\lambda_{H_3O^+}+\lambda_{CHCl_2COO^-}}=\frac{0,33}{38,83\times10^{-3}}=8,5\ mol/m^3=8,5\times10^{-3}mol/L$$

3 – النسبة النهـائية لتقدّم تفـاعل $CH_2ClCOOH$: $\tau_1=\frac{\left[H_3O^+\right]}{[CH_2ClCOOH]}=\frac{3,1\times10^{-3}}{10^{-2}}=0,31$

النسبة النهــائية لتقدّم تفـاعل $CHCl_2COOH$: $\tau_2=\frac{\left[H_3O^+\right]}{[CHCl_2COOH]}=\frac{8,5\times10^{-3}}{10^{-2}}=0,85$

4 – التفـاعل (1) : $K_1=\frac{\left[H_3O^+\right]_f\times\left[CH_2ClCOO^-\right]_f}{[CH_2ClCOOH]_f}$

التفـاعل (2) : $K_2=\frac{\left[H_3O^+\right]_f\times\left[CHCl_2COO^-\right]_f}{[CHCl_2COOH]_f}$

عند التوازن يكون تركيز الحمض الباقي ، أي $[CH_2ClCOOH]$ أو $[CHCl_2COOH]$ ، مساويا للتركيز الابتدائي مطروح منه تركيز شوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، وبالتالي :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_f^{\ 2}}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(3{,}1\times10^{-3})^2}{10^{-2} - 3{,}1\times10^{-3}} = 1{,}4\times10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_f^{\ 2}}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(8{,}5\times10^{-3})^2}{10^{-2} - 8{,}5\times10^{-3}} = 4{,}8\times10^{-2}$$

5 – من أجل تفاعل معيّن ، ثابت التوازن لا يتغير مهما كان التركيز المولي .

إذا أردنا المقارنة بين محلولين لحمضين ضعيفين لهما نفس التركيز الولي C ، فإن الذي يوافق تفاعله مع الماء أكبر قيمة لثابت التوازن هو الذي تكون له أكبر قيمة لنسبة التقدّم النهائي . (في حالة تفاعل حمض ضعيف مع الماء $K = K_a$).

التمرين 15

1 – المعادلة : $CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

من الأحسن أن يكون السؤال : **اكتب عبارة كسر التفاعل** ، لأن كسر التفاعل عند حالة التوازن هو نفسه ثابت التوازن ، وهذا الأخير مطلوب في السؤال ا رقم 5 . أو مثلا : **عيّن كسر التفاعل الابتدائي** .

كسر التفاعل الابتدائي : $Q_{ri} = \frac{[H_3O^+]\times[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0\times 0}{C} = 0$

2 - $\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_f + \lambda_{CH_3COO^-}[CH_3COO^-]_f + \lambda_{OH^-}[OH^-]_f$ ، وبإهمال $[OH^-]$ نكتب :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_f + \lambda_{CH_3COO^-}[CH_3COO^-]_f$$

3 – جدول التقدم

	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
$t = 0$	CV	زيـادة	0	0
الحالة الانتقالية	$CV - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	$CV - x_{éq}$	زيادة	$x_{éq}$	$x_{éq}$

4 – عبـارة σ : نعلم أن $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$ ، وبالتالي $\sigma = [H_3O^+]_f(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$ (1)

من جدول التقدم نستنتج أن عند نهـاية التفاعل يكون $x_{éq} = n_{H_3O^+} = n_{CH_3COO^-}$ ، وباتالي تصبح عبـارة σ كالتـالي :

$$\sigma = \frac{x_{éq}}{V}(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

من العلاقة (1) نحسب التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم .

$$[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{1{,}6\times10^{-2}}{(34{,}9+4{,}1)\times10^{-3}} = 0{,}41\ mol/m^3 = 0{,}41\times10^{-3}\,mol/L$$

5 – عند حالة التوازن يكون $[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f = 10^{-2} - 4\times10^{-4} = 9{,}6\times10^{-3}$ mol/L

ثابت التوازن $K = \frac{[H_3O^+]_f\times[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{(4{,}1\times10^{-4})^2}{9{,}6\times10^{-3}} = 1{,}75\times10^{-5}$

التمرين 16

1 - $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4{}^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$

2 - **تصحيح** :

قيم الناقلية النوعية المسجّلة في الجدول خاطئة .

محلول النشادر الذي تركيزه $C = 10^{-2}$ mol/ L تكون ناقليته النوعية $\sigma = 10{,}9$ mS.m^{-1} وليس $100{,}4$ µ S.m^{-1} .

لماذا القيم المسجلة في الجدول خاطئة ؟

يجب أن نعلم أن ناقلية محلول (G) تخص فقط جزءا من المحلول ، أي الجزء المحصور بين صفيحتي الخلية : $G = K\,\sigma$

حيث K هو ثابت الخلية . أما الناقلية النوعية لمحلول (σ) تخص المحلول ، أي أنها تتعلق بطبيعة الشوارد الموجودة في المحلول وتراكيزها المولية في هذا المحلول ودرجة حرارة المحلول .

المقصود من هذا هو : **أن محلولا شارديا معينا بتركيز معين في درجة حرارة معينة لا تكون له إلا قيمة واحدة للناقلية النوعية** .

الجدول بعد التصحيح :

C (mol/L)	$1{,}0\times10^{-2}$	$5{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$
σ (mS.m^{-1})	10,9	7,71	3,44

للمزيد : صحّحنا قيم الناقلية النوعية بالطريقة التالية : هناك علاقة تجمع بين التركيز المولي للأساس الضعيف والـ pH ،

(التلميذ ليس مطالبا بهذا) $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A + Log\ C)$ ، حيث C هوالتركيز المولي للأساس الضعيف (الممدد) ، pK_A

هي القيمة الخاصة بالثنائية أساس/ حمض (في مثالنا الثنائية هي NH_4^+ / NH_3 و $pK_A = 9{,}2$ في الدرجة 25°C) .

نعوّض فنجد $pH = 10{,}6$ ، ثم نستنتج التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد في المحلول :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 4{,}0\times10^{-4} mol/L$$

من جهة أخرى لدينا : $\sigma = [OH^-](\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}) = 4\times10^{-4}\times10^3\,(20+7{,}35)\times10^{-3} = 10{,}9\times10^{-3}S$

وبهذه الطريقة حسبنا كل القيم الأخرى للناقلية النوعية . وهناك الطريقة الأخرى التي تعتمد على قيمة pK_A الثنائية NH_4^+ / NH_3 .

$NH_{3(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$NH_4{}^+{}_{(aq)}$	+	$OH^-{}_{(aq)}$
CV		زيادة		0		0
$CV - x_f$		زيادة		x_f		x_f

من جدول التقدّم نستنتج أن $x_f = n(OH^-)$ ، ولدينا $[OH^-] = [NH_4^+]$ ، لأن $[H_3O^+]$ مهمل .

من أجل تعيين تركيزي الشاردتين OH^- و NH_4^+ ، نكتب عبارة الناقلية النوعية للمحلول :

$$\sigma = \lambda_{OH^-}[OH^-]_f + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+]_f = [OH^-](\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})$$

المحلول الأول :

$$[OH^-]_f = [NH_4^+]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+}} = \frac{10{,}9\times10^{-3}}{27{,}35\times10^{-3}} = 0{,}4\ mol/m^3 = 4{,}0\times10^{-4} mol/L$$

أما التركيز المولي للشاردة H_3O^+ نحسبه من الجداء الشاردي للماء $[H_3O^+]\times[OH^-] = 10^{-14}$

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{10^{-14}}{4\times10^{-4}}=2,5\times10^{-11}mol/L$$ ، وهذا يؤكد سبب إهماله .

المحلول الثاني :

$$\left[OH^-\right]_f=\left[NH_4^{\ +}\right]_f=\frac{\sigma_2}{\lambda_{OH^-}+\lambda_{NH_4^+}}=\frac{7,71\times10^{-3}}{27,35\times10^{-3}}=0,28\ mol/m^3=2,8\times10^{-4}mol/L$$

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{10^{-14}}{2,8\times10^{-4}}=3,6\times10^{-11}mol/L$$

المحلول الثـالث :

$$\left[OH^-\right]_f=\left[NH_4^{\ +}\right]_f=\frac{\sigma_3}{\lambda_{OH^-}+\lambda_{NH_4^+}}=\frac{3,44\times10^{-3}}{27,35\times10^{-3}}=0,125\ mol/m^3=1,25\times10^{-4}mol/L$$

$$\left[H_3O^+\right]=\frac{10^{-14}}{1,25\times10^{-4}}=8,0\times10^{-11}mol/L$$

النسبة النهـائية للتقدم في كل محلول :

لدينا $\tau=\frac{x_f}{x_{max}}=\frac{\left[OH^-\right]_f}{C}$

المحلول الأول : $\tau_1=\frac{4\times10^{-4}}{10^{-2}}=0,04$.

المحلول الثاني : $\tau_2=\frac{2,8\times10^{-4}}{5\times10^{-3}}=0,056$

المحلول الثالث : $\tau_3=\frac{1,25\times10^{-4}}{10^{-3}}=0,125$. نعم تتعلق النسبة النهائية للتقدم بالتركيز المولي للأساس ، حيث كلما كان الأساس ممدا تكون نسبة التقدم النهائية أكبر .

التمرين 17

معـادلة التفـاعل : $2\,(Ag^+\,,NO_3^-)\ +\ Cu\ =\ (Cu^{2+}\,,2\,NO_3^-)\ +\ 2\,Ag$

أو اختصـارا : $2\,Ag^+\ +\ Cu\ =\ Cu^{2+}\ +\ 2\,Ag$ (NO_3^- شاردة غير فعـالة) .

1 - كسر التفـاعل : $Q_r=\frac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Ag^+\right]^2}$.

2 - كمية مـادة النحـاس $n(Cu)=\frac{m}{M}=\frac{6,35}{63,5}=0,1\ mol$

جدول التقدّم :

$2\,Ag^+$ +	Cu =	Cu^{2+} +	2 Ag
CV	n_0	0	0
$CV-2\,x_{éq}$	$n_0-x_{éq}$	$x_{éq}$	x_q

3 - ثابت التوازن $K = Q_{r,f} = \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Ag^+]_f^2}$ (1)

ولدينا من جدول التقدم $n(Cu^{2+}) = x_{éq}$ ، وبالتالي : $[Cu^{2+}] = \frac{x_{éq}}{V}$

ولدينا كذلك من جدول التقدم $n(Ag^+) = CV - 2x_{éq}$ ، وبالتالي $[Ag^+] = \frac{CV - 2x_{éq}}{V}$

وبالتعويض في العلاقة (1) : $K = \frac{\frac{x_{éq}}{V}}{\left(\frac{CV - 2x_{éq}}{V}\right)^2} = \frac{x_{éq}\ V}{(CV - 2x_{éq})^2}$ (2)

4 - لكي نتأكد من ذلك نعوّض $x_{éq} = 1,0 \times 10^{-3} - 4,8 \times 10^{-11}$ mol في المعادلة (2) ، وذلك لكي نجد النتيجة

$$K = \frac{x_{éq}\ V}{(CV - 2x_{éq})^2} = \frac{(10^{-3} - 4,8\times10^{-11})\times0,02}{[0,1\times0,02 - 2(10^{-3} - 4,8\times10^{-11})]^2} = \frac{2\times10^{-5} - 9,6\times10^{-13}}{(9,6\times10^{-11})^2}$$

نهمل في البسط القيمة $9,6 \times 10^{-13}$ أمام القيمة 2×10^{-5} ، فنجد $K \approx 2,2\times10^{15}$.

5 - عند التوازن يكون $n(Ag^+) = CV - 2x_{éq} = 9,6 \times 10^{-11}$ mol (انظر لمقام عبارة K) ، وبالتالي :

$$[Ag^+] = \frac{CV - 2x_{éq}}{V} = \frac{9,6\times10^{-11}}{0,02} = 4,8\times10^{-9}\ mol/L$$

لكي نحسب x_{max} يجب تحديد المتفاعل المحد أولا ، من أجل ذلك نكتب :

$n_0 - x = 0$ ، ونستنتج $x = 0,1$ mol

$CV - 2x = 0$ ونستنتج $x = \frac{CV}{2} = \frac{0,1\times0,02}{2} = 1,0\times10^{-3} mol$

القيمة الصغيرة للتقدم x هي الموافقة لشوارد الفضة ، وبالتالي شوارد الفضة هي المتفاعل المحد ، ومنه يكون $x_{max} = 10^{-3}$ mol

نسبة التقدم النهائي للتفاعل هي $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-3} - 4,8\times10^{-11}}{10^{-3}} \approx 1$ ، يمكن اعتبار التفاعل تامـا .

التمرين 18

1 - معادلة التفاعل : $(2Na^+, SO_3^{2-})_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + (Na^+, HSO_3^-)_{(aq)}$

أو اختصارا : $SO_3^{2-}{}_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HSO_3^-$

2 -

$SO_3^{2-}{}_{(aq)}$ +	$CH_3COOH_{(aq)}$ =	$HSO_3^-{}_{(aq)}$ +	$CH_3COO^-_{(aq)}$
C_1V_1	C_2V_2	0	0
$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - x$	x	x
$C_1V_1 - x_f$	$C_2V_2 - x_f$	x_f	x_f

$$Q_{r,i}=\frac{[CH_3COO^-][HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}][CH_3COOH]}=\frac{0\times 0}{C_1\times C_2}=0$$ - 3

$$(1)\qquad Q_{r,f}=\frac{[CH_3COO^-]_f\,[HSO_3^-]_f}{[SO_3^{2-}]_f\,[CH_3COOH]_f}=\frac{x_f^2}{(C_1V_1-x_f)\times(C_2V_2-x_f)}$$ - 4

لدينا النسبة النهائية للتقدم $\tau=\frac{x_f}{x_{max}}$ ، ومن المعطيات لدينا كميّة المادة للمتفاعلين متساويان (نفس التركيز ونفس الحجم)

إذن $x_{max}=C_1V_1=C_2V_2$ ، وبالتعويض في العلاقة (1) نكتب :

$$Q_{r,f}=\frac{x_f^2}{(x_{max}-x_f)^2}=\left(\frac{x_f}{x_{max}-x_f}\right)^2=\left(\frac{x_f}{x_f\left(\frac{x_{max}}{x_f}-1\right)}\right)^2=\left(\frac{1}{\frac{1}{\tau}-1}\right)^2$$

$$Q_{r,f}=\frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

5 - نعلم أن $Q_{r,f}=K$ ، ومنه $K=\frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}\qquad(2)$

بجذر المعادلة (2) نكتب : $\sqrt{K}=\frac{\tau}{1-\tau}$ ، نستنتج $\tau=\frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}=\frac{\sqrt{251}}{1+\sqrt{251}}=0,94$

التمرين 19

1 – معادلة التفاعل : $HCO_3^-{}_{(aq)}+NH_{3(aq)}=NH_4^+{}_{(aq)}+CO_3^{2-}{}_{(aq)}$

2 – جدول التقدّم :

$HCO_3^-{}_{(aq)}$ +	$NH_{3(g)}$ =	$NH_4^+{}_{(aq)}$ +	$CO_3^{2-}{}_{(aq)}$
C_1V_1	C_2V_2	0	0
C_1V_1-x	C_2V_2-x	x	x
$C_1V_1-x_f$	$C_2V_2-x_f$	x_f	x_f
$C_1V_1-x_m$	$C_2V_2-x_m$	x_m	x_m

$$Q_r=\frac{[NH_4^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][NH_3]}$$ - 3

$$Q_{r,i}=\frac{[NH_4^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][NH_3]}=\frac{0\times 0}{C_1\times C_2}=0$$

$$(1)\qquad Q_{r,f}=K=\frac{x_f^2}{(C_1V_1-x_f)(C_2V_2-x_f)}$$ - 4

لدينا $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ ، و لكي نحدّد التقدّم الأعظمي x_{max} يجب تحديد المتفاعل المحد في حالة فرض أن التفـاعل تام .

$C_1V_1 - x = 0$ ، ومنه $x = C_1V_1 = 0,15 \times 0,03 = 4,5 \times 10^{-3}$ mol

$C_2V_2 - x = 0$ ، ومنه $x = C_2V_2 = 0,1 \times 0,02 = 2 \times 10^{-3}$ mol

نستنتج أن المتفاعل المحد هو محلول النشادر ، وبالتالي $x_{max} = C_2V_2$

من جهة أخرى لدينا $C_1V_1 = 2,25\ C_2V_2$ ، أي $C_1V_1 = 2,25\ x_{max}$

نعوّض في العلاقة (1) :

$$Q_{r,f} = \frac{x_f^2}{(2,25x_{max} - x_f)(x_{max} - x_f)} = \frac{x_f^2}{x_f x_f \left(\frac{2,25x_{max}}{x_f} - 1\right)\left(\frac{x_{max}}{x_f} - 1\right)}$$

$$Q_{r,f} = \frac{1}{\left(\frac{2,25}{\tau} - 1\right)\left(\frac{1}{\tau} - 1\right)} = \frac{\tau^2}{(2,25-\tau)(1-\tau)}$$

5 - نحل المعادلة $Q_{r,f} = \frac{\tau^2}{(2,25-\tau)(1-\tau)}$ ذات المجهول τ .

$\tau^2 = Q_{r,f}\,(2,25 - 3,25\ \tau + \tau^2)$

$(Q_{r,f} - 1)\ \tau^2 - 3,25\ Q_{r,f}\ \tau + 2,25\ Q_{r,f} = 0$ ، ولدينا $Q_{r,f} = K = 7,9 \times 10^{-2}$

حل المعادلة من الدرجة الثانية يعطينا جذرين هما $\tau_1 = 0,32$ ، $\tau_2 = - 0,59$ (مرفوض)

نسبة التقدم النهائي هي 32 % .

التمرين 20

1 – معـادلة التفاعل : $Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)}$

2 - $Q_r = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^{+}]}$ (1)

ثابت التوازن المعطى في التمرين $K = 3,2$ خاص بالتفاعل المباشر ، أي تفاعل شوارد الحديد الثنائي مع شوارد الفضة .

الحالة الأولى : $Q_r = \frac{10^{-2}}{10^{-2} \times 10^{-2}} = 100$

الحالة الثـانية : $Q_r = \frac{5 \times 10^{-3}}{10^{-1} \times 10^{-1}} = 0,5$

3 - لو وجدنا في إحدى الحالتين مثلا $Q_r = 3,2$ ، فهذا معناه أن الجملة في حـالة التوازن ، أي لا تنمو .

الحالة 1 : وجدنا $Q_r > K$ ، إذن الجملة غير متوازنة ، فلكي يصبح $Q_r = K$ يجب أن تنمو لكي يتناقص Q_r ، فمن أجل هذا الغرض يجب أن ينقص البسط في العلاقة (1) ويزداد المقـام . معنى هذا يجب أن نضيف التقدم (x) لـ Fe^{2+} و Ag^+ وننقصه من Fe^{3+} ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليسـار .

الحالة 2 : وجدنا $Q_r < K$ ، إذن الجملة غير متوازنة ، فلكي يصبح $Q_r = K$ يجب أن تنمو لكي يزداد Q_r ، فمن أجل هذا الغرض يجب أن يزداد البسط في العلاقة (1) وينقص المقـام . معنى هذا يجب أن نضيف التقدم (x) لـ Fe^{3+} وننقصه من Fe^{2+} و Ag^+ ، وبالتالي تنمو الجملة نحو اليمين .

4 – في التحول الأول (الحالة 1) التفاعل الغالب هو التفاعل غير المباشر ، لذلك يكون ثابت التوازن لهذا التفاعل هو :

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{3,2} = 0,31$$

في التحوّل الثاني (الحالة 2) التفاعل الغالب هو التفاعل المباشر ، أي $K = 3,2$

5 – الحـالة الأولى :

$Fe^{2+}_{(aq)}$	+	$Ag^{+}_{(aq)}$	=	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$Ag_{(s)}$
10^{-2}		10^{-2}		10^{-2}		10^{-1}
$10^{-2} + x$		$10^{-2} + x$		$10^{-2} - x$		$10^{-1} - x$

عند التوازن يكون كسر التفاعل مساويا لثابت التوازن ، وبالتالي : $K = \frac{10^{-2} - x}{(10^{-2} + x)^2} = 3,2$

$10^{-2} - x = 3,2\ (10^{-2} + x)^2$ أو $3,2\ x^2 + 1,06\ x - 9,7 \times 10^{-3} = 0$

بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نجد جذرين هما : $x_1 = 8,75 \times 10^{-3}$ و $x_2 = -0,34$ (مرفوض لأنه سالب)

التقدم النهائي هو $x_f = 8,75 \times 10^{-3}$ mol

التركيب النهائي للوسط :

Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}	Ag
$10^{-2} + 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,87 \times 10^{-2}$ mol	$10^{-2} + 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,87 \times 10^{-2}$ mol	$10^{-2} - 8,75 \times 10^{-3} =$ $1,25 \times 10^{-3}$ mol	$10^{-1} - 8,75 \times 10^{-3} =$ $9,1 \times 10^{-2}$ mol

الحـالةالثانية :

$Fe^{2+}_{(aq)}$	+	$Ag^{+}_{(aq)}$	=	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$Ag_{(s)}$
10^{-1}		10^{-1}		5×10^{-3}		10^{-1}
$10^{-1} - x$		$10^{-1} - x$		$5 \times 10^{-3} + x$		$10^{-1} + x$

عند التوازن يكون كسر التفاعل مساويا لثابت التوازن ، وبالتالي : $K = \frac{5 \times 10^{-3} + x}{(10^{-1} - x)^2} = 3,2$

$5 \times 10^{-2} + x = 3,2\ (10^{-1} - x)^2$ أو $3,2\ x^2 - 1,64\ x + 0,027 = 0$

بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نجد جذرين هما : $x_1 = 1,71 \times 10^{-2}$ و $x_2 = 0,49$ (مرفوض لأنه أكبر من 10^{-1})

التقدم النهائي هو $x_f = 8,75 \times 10^{-3}$ mol

التركيب النهائي للوسط :

Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}	Ag
$10^{-1} - 1,71 \times 10^{-2} =$ $8,3 \times 10^{-2}$ mol	$10^{-1} - 1,71 \times 10^{-2} =$ $8,3 \times 10^{-2}$ mol	$5 \times 10^{-3} + 1,71 \times 10^{-2} =$ $2,21 \times 10^{-2}$ mol	$10^{-1} + 1,71 \times 10^{-2} =$ $11,7 \times 10^{-2}$ mol

التمرين 21

1 – معـادلة التفاعل : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2 - جدول التقدم :

$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
C_0V_0	زيادة	0	0
$C_0V_0 - x$	زيادة	x	x
$C_0V_0 - x_f$	زيادة	x_f	x_f
$C_0V_0 - x_m$	زيادة	x_m	x_m

من جدول التقدم نستنتج $x_f = n(H_3O^+)$ ، ولدينا $x_{max} = C_0V_0$

النسبة النهـائية للتقدم $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n_0(H_3O^+)}{C_0V_0} = \frac{[H_3O^+]\times V_0}{C_0V_0} = \frac{[H_3O^+]}{C_0}$ ، ومنه : $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = C_0 \times \tau$

3 - $[CH_3COOH]_f = C_0 - [H_3O^+] = C_0 - C_0 \times \tau = C_0(1-\tau)$

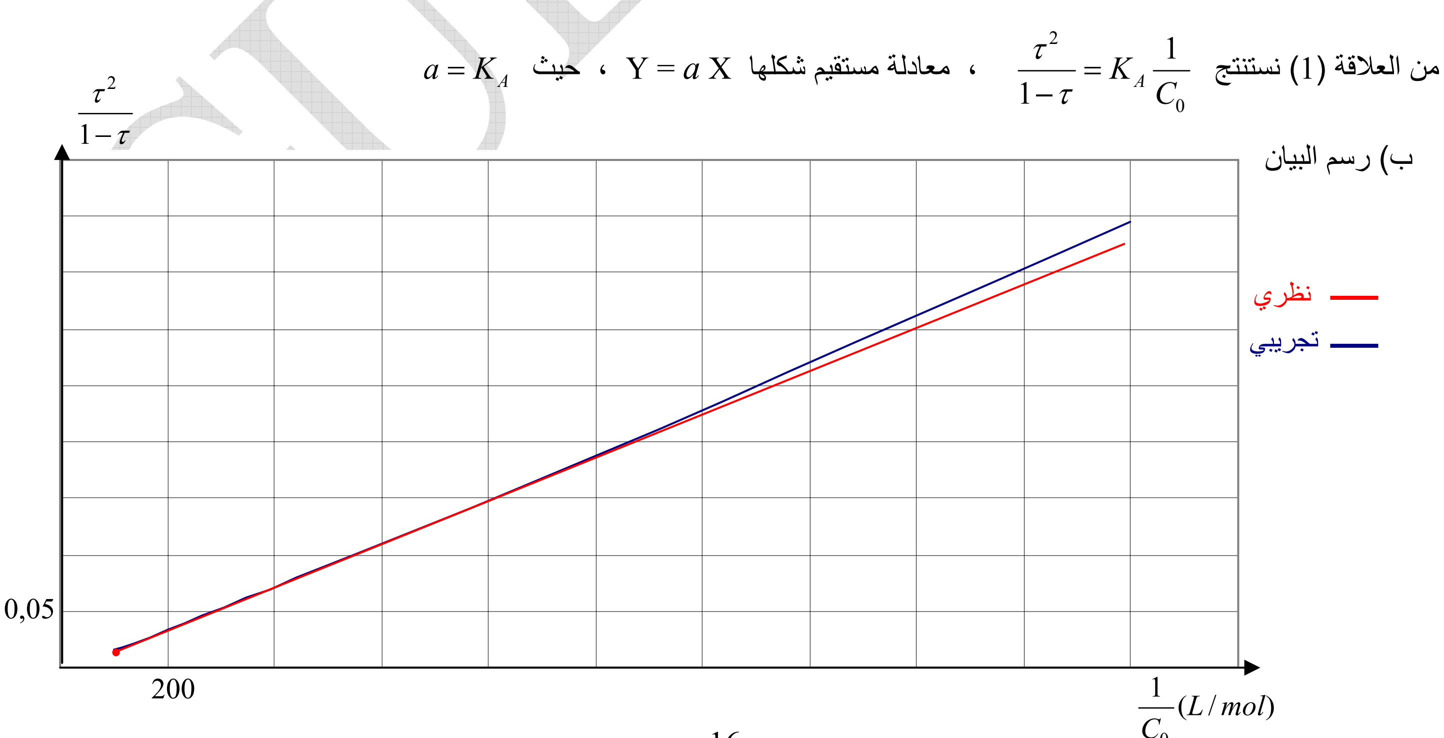
4 - ثابت الحموضة $K_A = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ ، $K_A = \frac{C_0^2 \times \tau^2}{C_0(1-\tau)} = C_0 \frac{\tau^2}{1-\tau}$ (1)

5 - أ) إتمام الجدول :

C_0 (mol/L)	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$\tau \times 10^{-2}$	4,0	5,6	12,5	16,0
$X = \frac{1}{C_0}(L/mol)$	100	200	1000	2000
$Y = \frac{\tau^2}{1-\tau}$	$16,7 \times 10^{-4}$	$33,2 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-2}$

من العلاقة (1) نستنتج $\frac{\tau^2}{1-\tau} = K_A \frac{1}{C_0}$ ، معادلة مستقيم شكلها $Y = a\,X$ ، حيث $a = K_A$

ب) رسم البيان



من أجل حساب ثابت الحموضة K_A نأخذ مثلا النقطتين :

$(Y_1 = 16,7 \times 10^{-4}$ ، $X_1 = 100\ L/mol)$ و $(Y_2 = 33,2 \times 10^{-4}$ ، $X_2 = 200\ L/mol)$

$$K_A = \frac{16,5\times10^{-4}}{100} = 1,65\times10^{-5}$$

التمرين 22

1 –

المحلول S_0	$C_0 = 0,2\ mol/L$	$V_0 = 500\ mL$
المحلول S	$C = 2 \times 10^{-3}\ mol/L$	$V = 1\ L$

ملاحظة : كان من الأفضل توفير ماصات عيارية : 5 mL ، 10 mL ، 20 mL ، 50 mL

عدد مولات حمض البروبانويك $n_0\ (C_2H_5COOH)$ لا يتغير عندما نضيف الماء ، أي $CV = C_0V_0'$

حيث V'_0 هو الحجم الذي نأخذه من المحلول S_0 ونضيف له الماء .

لدينا $C_0 = \dfrac{n_0}{V_0} = \dfrac{0,1}{0,5} = 0,2\ mol/L$ ، وبالتالي $V_0' = \dfrac{CV}{C_0} = \dfrac{2\times10^{-3}\times1}{0,2} = 10\ mL$

ملاحظة : نقول : اقترح بروتوكولا تجريبيا ، لا نقول : اقترح بروتوكول تجريبي .

الطريقة : نأخذ بواسطة الماصة التي سعتها 10 mL الحجم V_0' من المحلول S_0 ونضعه في مخبار سعته 1 L ثم نكمل الحجم بالماء المقطّر ، ونحصل بذلك على المحلول S .

2 –

جدول التقدّم :

$C_2H_5COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$C_2H_5COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
2×10^{-3}	زيادة	0	0
$2 \times 10^{-3} - x$	زيادة	x	x
$2 \times 10^{-3} - x_{éq}$	زيادة	$x_{éq}$	$x_{éq}$

3 - $\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_f + \lambda_{C_2H_5COO^-}[C_2H_5COO^-]_f + \lambda_{OH^-}[OH^-]_f$ ، وبإهمال $[OH^-]$ نكتب :

$\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_f + \lambda_{C_2H_5COO^-}[C_2H_5COO^-]_f$ ، وبما أن $[H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f$ نكتب :

$$\sigma = [H_3O^+]_f \left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}\right) \quad (1)$$

من جدول التقدّم لدينا $n\ (H_3O^+) = x_{éq}$ ، وبالتالي $[H_3O^+]_f = \dfrac{x_{éq}}{V}$

بالتعويض في العلاقة (1) : $\sigma = \dfrac{x_{éq}}{V}\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}\right) \quad (1)$

4 - **تصحيح** : $\sigma = 6,2 \times 10^{-3}\ S.m^{-1}$ (ليس $\sigma = 6,2 \times 10^{-5}\ S.m^{-1}$)

أ) كيفية قيـاس الناقلية النوعية :

- **الطريقة الأولى** : يوجد جهـاز يسمى مقياس الناقلية ، يتألف من مسبـار موصول لجهاز عرض رقمي .

لما نغمر المسبار في المحلول المراد قياس ناقليته ، نقرأ على شاشة الجهاز قيمة الناقلية للجزء من المحلول المحصور بين لبوسي خلية القياس وباستعمال ثابت الخلية نستنتج الناقلية النوعية للمحلول .

- **الطريقة الثانية** : نستعمل خلية قيـاس الناقلية لقياس ناقلية المحلول (G) . نضبط توترا كهربائيا متناوبا بين الصفيحتين قيمته المنتجة U_{eff} (لا نستعمل توترا مستمرا ، لأن مرور التيار المستمر يمكن أن يسبّب تحليلا كهربائيا للمحلول مما يجعل قياس ناقليته غير دقيق) .

نقرأ شدة التيار المنتجة على مقياس الأمبير ، ثم نحسب الناقلية $G = \frac{I_{eff}}{U_{eff}}$ ، ومن العلاقة $\sigma = \frac{G}{K}$ نستنتج الناقلية النوعية ، مع العلم أن K هو ثابت الخلية وقيمته مسجّلة على الجهـاز .

ب) يجب أن نستعمل محـاليل ممدّدة لكي يكون جزء المحلول المحصور بين لبوسي الخلية مشابها في نقله للكهرباء لناقل معدني ، وذلك ليتسنى لنا تطبيق العلاقة $G = \frac{U}{I}$ ، سواء في الطريقة الأولى أو الثانية .

إذا كان المحلول مركزا ، فإن الأفعال المتبادلة بين الأفراد الموجودة فيه تفقده خاصية تشابهه مع النقل في المعادن .

مثلا $\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1}$ من أجل محلول ممدد في الدرجة 25°C ، أما إذا كان مركزا فإن هذه القيمة غير ثابتة ، لأن هذه القيمة حُسبتْ من أجل محلول ممدّد إلى ما لا نهاية (أي ممدّد كثيرا) .

جـ) من العلاقة (1) نستنتج التقدم عند التوازن $x_{éq} = \frac{V\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_2H_5COO^-}}$ ، مع العلم أن $V = 1\ L = 10^{-3}\ m^3$

$$x_{éq} = \frac{1 \times 10^{-3} \times 6,2 \times 10^{-3}}{38,58 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-4} mol$$

$$[H_3O^+] = [C_2H_5COO^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{1,6 \times 10^{-4}}{1} = 1,6 \times 10^{-4} mol/L$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-4}} = 6,25 \times 10^{-11} mol/L$$

5 – عند حالة التوازن يكون : $[C_2H_5COOH]_f = C - [H_3O^+]_f = 2 \times 10^{-3} - 1,6 \times 10^{-4} = 1,84 \times 10^{-3} mol/L$

6 - ثابت التوازن : $K = \frac{[C_2H_5COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[C_2H_5COOH]_f} = \frac{(1,6 \times 10^{-4})^2}{1,84 \times 10^{-3}} = 1,4 \times 10^{-5}$